

ビスアルキルアミノアントラセンの凝集誘起発光

○鈴木 聡, 諸熊 奎治

京大・福井謙一記念研究センター

suzuki.satoshi.8v@kyoto-u.ac.jp

[序論]

多くの蛍光色素は凝集により発光効率が低下する傾向がある。一方で、例えば tetraphenylethylene (TPE) のような、凝集により著しく蛍光量子収率が向上する分子も知られている。この現象は凝集誘起発光(aggregation induced emission: AIE)と呼ばれる。ここで AIE は必ずしも結晶化を伴う必要はなく粘性の増大によっても起こるため、主に機械的な要因が重要である。

AIE の原理として、分子内構造変化が凝集により妨げられることが挙げられている[1,2]。このアイデアの元では AIE を起こす分子は、1)溶液中では速やかに円錐交差(CI)近傍に達し、無輻射失活が起こる 2)凝集時には CI への構造変化が周辺環境により抑制され、無輻射失活が起こりにくくなる と考えられる。例えば、TPE の場合は結合の回転が凝集により妨げられることが AIE の原因であると考えられている。

本研究では、ビスアルキルアミノアントラセン類の一種である BPA の AIE[3]に注目した。この分子は TPE と異なり回転可能な部位を持たないので、TPE とは異なる構造変化が AIE の原因であると考えられる。

本研究では、BPA の気相中での minimum energy conical intersection(MECI)を求め、溶液中でどのような構造変化が無輻射失活を起こすのかを推定した。次に固相中での立体的な制約を見積もるために固相中でも MECI の構造最適化を行い比較した。固相のモデリングには ONIOM 法を採用する。

[計算方法]

まず、気相中で到達可能な円錐交差を求めた。CI 空間上の複数の Local minima を GAMESS の MECI 最適化アルゴリズム(解析的 derivative coupling vector を用いた Gradient Projection 法)により最適化した。電子状態は CASSCF/6-31G(d)で計算した。

次に、固相中で到達可能な円錐交差を求めるため、ONIOM(CASSCF:PM6)により固相での MECI を計算するプログラムを作成し、固相中での BPA 分子の MECI を求めた。BPA 一分子のみを High layer に置き構造変化を許す。Low layer には最近接の六分子を結晶構造に基づき配置し構造を固定する。Low layer は PM6 の一重項基底状態として計算している。固相中でのフランクコンドン(FC)状態に最も近い MECI に加え、気相でのものに近い構造の MECI を計算し、気相中での MECI と比較した。

[結果]

気相の計算から A)アントラセンの CH 面外変角による MECI、B)アミン部分の回転・面外変角を伴う MECI の存在が示唆された。エネルギーとしては B 群の方が低い、FC 状態からの構造変化が小さいのは A 群であった。A 群は FC 状態と同程度かそれ以上のエネルギーを持ち、B 群は FC 状態よりも 100kJ/mol 以上も低エネルギーであるので、溶液中ではこの MECI 近傍から無輻射失活すると考えられる。一方、固体中では構造変化の大きい B 群は不安定化し、FC 状態よりも 200kJ/mol 以上高エネルギーであった。A 群もエネルギー的に到達不可能であるので、現状の方法で AIE の原理は定性的に理解できたと言える。

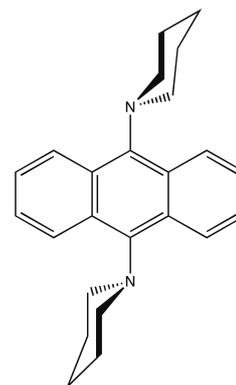
[1] Z.Zhao, *J. Mater. Chem.*, **22**, 23726-23740 (2012)[2] X. Peng, S. Ruiz-Barragan, Z. Li, Q. Li, L. Blancfort, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 2802-2810(2016)[3] S. Sasaki, K. Igawa, G. Konishi, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5940-5950 (2015)

Fig. BPA の構造